

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 688 678 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
22.01.1997 Patentblatt 1997/04

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/28**, G09F 3/02,
G09F 3/10

(21) Anmeldenummer: 95107369.1

(22) Anmeldetag: 16.05.1995

(54) **Einschichtlaseretikett**

One-sheet laser label

Etiquette en une couche marquable par laser

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: 22.06.1994 DE 4421865

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.1995 Patentblatt 1995/52

(73) Patentinhaber: Belersdorf Aktiengesellschaft
D-20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• Külper, Klaus, Dr.
D-25421 Pinneberg (DE)

• Hirsch, Rolf
D-22459 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 190 997 EP-A- 0 198 771
DE-A- 3 925 563 DE-A- 4 134 271

• MODERN PLASTICS INTERNATIONAL, Bd.23,
Nr.10, Oktober 1993, LAUSANNE CH Seiten 29 -
31 J.MVERS 'Lasers make their mark on variety
of plastics parts'

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 688 678 B1

EP 0 688 678 B1

Beschreibung

Bei der Erfindung handelt es sich um einschichtige, selbstklebende, flächige Gelilde, allgemein bezeichnet als Etiketten, die sich mit Lasern, insbesondere Festkörper- oder CO₂-Lasern, beschriften und kennzeichnen lassen, wobei der gewünschte Kontrast zwischen Basisträger und Schrift durch Farbumschlag ohne oder mit minimalem Materialabtrag erzeugt wird. Unter dem Begriff Etiketten sind dabei auch Schilder, Folien und ähnliches zu verstehen.

Die Beschriftung und Kennzeichnung von Materialien mittels Laser ist weit verbreitet; dabei wird Material abgetragen. Bei einheitlichem Material handelt es sich um Gravieren; wird jedoch eine andersfarbige, dünne Deckschicht abgetragen, so lassen sich kontrastreiche Beschriftungen erzielen, wie bei der Herstellung von Radioblenden in Tag-und-Nacht-Design für Pkws. Analoges ist auch für flächige Gebilde wie Schilder und Etiketten bekannt. Derartige laserbeschriftbare, flächige Materialien zeichnen sich durch einen zwei- oder mehrschichtigen Aufbau aus dünnen Deckschichten und dicken Basisschichten aus, wobei die einzelnen Farbschichten maximale Kontraste aufweisen sollen.

Gemäß DE G 81 30 861 bestehen die Lackschichten aus lösemittelfreien, elektronenstrahlgehärteten Lacken, die nacheinander aufgetragen werden. Das erhaltene Folienmaterial wird mit einer zusätzlichen Kleberschicht versehen. Das hochwertige zwei- oder mehrschichtige Folienmaterial zeichnet sich durch eine hohe Temperatur-, Witterungs- sowie Chemikalienbeständigkeit aus. Durch den Laserstrahl läßt sich die Deckschicht selektiv abtragen und bedingt durch den Farbkontrast zur Basisschicht entsteht eine gut sichtbare Beschriftung (Buchstaben, Zahlen, Zeichen, Logos etc.).

In DE 41 34 271 wird die Herstellung eines Verbundmaterials aus zwei unterschiedlich gefärbten Farbblackschichten beschrieben, wobei mindestens die zu belasernde Deckschicht im Transferverfahren aufgebracht wird. Als Vorteil wird hier die hohe erreichbare Schichtdickengleichmäßigkeit aufgeführt.

In DE 39 25 563 dient ein Verbundmaterial aus einem Glasfasergewebe und einer schwarzen PTFE-Beschichtung als Basismaterial für flexible, temperatur- und chemikalienbeständige Warenetiketten, die sich mittels Laser beschriften lassen.

In dem Artikel „Lasers make their mark on variety of plastics parts“ von J. Mvers (Modern Plastics International, Band 23, Nummer 10, Oktober 1993, Lausanne, Schweiz, Seiten 29 bis 31) wird eine Übersicht über die verschiedenen Prinzipien und Nutzungsmöglichkeiten der Laserbeschriftung gegeben.

Dazu werden in dem Artikel mehrere Kunststoffe und Additive aufgeführt, die eine Beschriftung von aus diesen Kunststoffen hergestellten Teilen mit verschiedenartigen Lasern ermöglichen. Desweiteren werden die Vorteile der Laserbeschriftung gegenüber anderen Arten der Markierung von Teilen (beispielsweise

Bedrucken) zitiert.

Alle der o.g. Mehrschichtsysteme sind durch eine aufwendige Art der Herstellung gekennzeichnet - neben der Herstellung des Basisträgers, meist einer Folie, muß in einem zweiten Arbeitsvorgang eine geeignete, andersfarbige Deckschicht aufgebracht werden. Für reproduzierbare, scharfe Beschriftungsergebnisse sind an die Schichtdickentoleranzen höchste Anforderungen zu stellen, die speziell bei Beschichtungsverfahren wie bei DE G 81 30 861 erheblichen apparativen Aufwand bedeuten und die Produktivität einschränken. Häufig stellt die Interlaminathaftung zwischen den nacheinander aufgetragenen Schichten einen Schwachpunkt dar - nur durch spezielle Herstellungstechniken und/oder Additive in den Rezepturen läßt sich die Verbundfestigkeit derart verbessern, daß das Material auch für hochwertige Anforderungen angewendet werden kann.

Bei den oben genannten Zweischichtsystemen wird eine Beschriftung erzielt, indem die obere Schicht, Deckschicht genannt, abgetragen wird. Bei geeigneter Wahl der Polymergerüstwerkstoffe und der Farben/Pigmentierung der Deck- und der Basisschicht lassen sich hoher Kontrast und gute Beschriftungsschärfen erzielen. Die Zufuhr hochkonzentrierter elektromagnetischer Strahlung, meist im infraroten Bereich, führt zu einem Materialaustrag im Auftreffpunkt des Laserstrahls in Form von Aerosolen. Aus Gründen der Arbeitsplatzsicherheit ist der Laserbeschriftungsbereich abzusaugen, möglichst auch zu kapseln; die Abluft wird im Regelfall über Partikel- und Absorptionsfilter gereinigt, um eine Belastung der Umwelt mit ggf. toxischen Crack- und Spaltprodukten zu unterbinden.

Aufgabe der Erfindung war es, hier Abhilfe zu schaffen, insbesondere ein einfach aufgebautes Laseretikett zu schaffen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest nicht in dem Maße aufweist, das aber dennoch vorteilhafte Anwendungseigenschaften aufweist.

Demgemäß betrifft die Erfindung ein Einschichtlaseretikett, wie dies in den Patentansprüchen näher gekennzeichnet ist.

Mit derartigen Etiketten lassen sich Ergebnisse bei der Beschriftung und dergleichen mit einem Laser erzielen, wie dies für den Fachmann nicht vorhersehbar war. Insbesondere mit den bisher üblichen Zweischicht-Etiketten sind vergleichbare Ergebnisse nicht erzielbar.

Geeignete Additive sind insbesondere Farbpigmente und Metallsalze, vor allem Kupferhydroxidphosphat oder auch Iridin®, ein Perglanzpigment, wie es von der Firma Merck im Handel erhältlich ist. Diese Additive werden dem Basispolymeren (wie z. B. in G 81 30 861 beschrieben) insbesondere in der Größenordnung von einigen Promille bis maximal 10 Prozent zugemischt. Nach Herstellung von flächigem Material durch bekannte Verfahren wie Extrusion, Gießen, Beschichten etc. mit ggf. nachträglicher strahlenchemischer Vernetzung werden derartige Folien mit Selbstklebmassen beschichtet, die den späteren Einsatzzwecken anzupassen sind. Eine Abdeckung mit

silikonisiertem Trennpapier ergibt dann den typischen Aufbau für Vormaterial, aus dem sich Etiketten fertigen lassen.

Geeignete Trägerschichten bestehen aus Kunststoffen wie Polyester, Poly-(Meth)acrylate, Polycarbonat und Polyolefine sowie strahlenhärtbaren Systemen wie ungesättigte Polyester, Epoxy-, Polyester- und Urethanacrylate, wie sie auch für UV-Druckfarben Anwendung finden, insbesondere solchen aus einem Basispolymere gemäß DE G 81 30 861, nämlich aliphatischen Urethanacrylat-Oligomeren.

Geeignete Selbstklebemassen sind handelsüblich erhältlich, aber auch in der Literatur beschrieben, so in der DE-PS 15 69 898.

Bei Nutzung der Standardlaser, speziell der weitverbreiteten Nd-YAG-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 1,06 μm , findet im Auftreffpunkt des Lasers auf die Materialoberfläche eine Farbänderung oder ein Farbumschlag statt und es werden scharfe, kontrastreiche Beschriftungen und Kennzeichnungen erhalten. Neben einer deutlichen Vereinfachung der Folienherstellung ergeben sich als weitere positive Aspekte, daß die Beschriftungsgeschwindigkeit z. T. erheblich gesteigert werden kann. Mußte bisher eine 5-25 μm dicke Deckschicht verdampft und als Aerosol abgetragen werden, so ist für das neue Beschriftungsverfahren ein geringerer Energiebedarf anzusetzen, was bei vorhandener Laserleistung eine Erhöhung der Beschriftungsgeschwindigkeit erlaubt.

Weiterhin darf nicht außer acht gelassen werden, daß im Vergleich zu dem bisherigen Abtragsverfahren es sich hier um ein ökologisch günstiger zu bewertendes Verfahren zur Beschriftung und Kennzeichnung handelt. Bei dem Standardverfahren wird die Deckschicht als Aerosol (gasförmig, flüssig oder als feste Partikel) abgetragen; wie bei jedem thermischen Verfahren können auch Crackprodukte entstehen. Wegen der Gefährdung durch arbeitsmedizinisch bedenkliche Stoffe (Reizung der Atemwege, lungengängige Feststoffpartikel etc.), ist eine Kapselung mit Absaugung sowie der Einsatz von Spezialfiltern notwendig. Neben notwendigen Investitionskosten bereitet eine fachgerechte Entsorgung derart belasteter Filter zunehmend immer größere Probleme und auch Kosten. Mit der neuen Technologie des Farbumschlages tritt dagegen keine oder nur minimale Emission auf, die die Sicherheitstechnischen Vorkehrungen erheblich geringer ausfallen lassen: Keine Notwendigkeit von Spezialfiltern oder zumindest erheblich verlängerte Wechselzeiten für die Filter.

Auch bei der Herstellung der laserbeschriftbaren Folien zeigt die Erfindung deutliche Vorteile gegenüber dem bisherigen Stand der Technik: Durch den Fortfall des Zweischichtaufbaus entfällt die Fertigung einer (dünnen) Deckschicht, an die gerade höchste Ansprüche bzgl. Gleichmäßigkeit der Schichtdicke zu stellen ist - die Produktionsverfahren können sehr viel ökonomischer und robuster gewählt werden.

Für die meisten Einsatzzwecke muß bei einem

Zweischichtetikett die Verbundfestigkeit zwischen der Basis- und der Deckschicht hoch sein: Speziell bei handelsüblichen Sicherheitsetiketten führt der Versuch, die Deckschicht abzukratzen, zur Zerstörung des Gesamtverbundes. Desweiteren ist eine hohe Verbundfestigkeit zwingend notwendig bei der Belaserung, wenn scharfe Konturen und hohe Informationsdichten (z. B. Barcodes) erzielt werden sollen: Bei der thermischen Bearbeitung des Materials platzt die Deckschicht in größeren Bruchstücken ab, wenn die Interlaminathaftung unzureichend ist und führt zu ausgefranzten Konturen bzw. Zerstörung von feinen Strichen bei Barcodes und damit zu Informationsverlusten. Bei einem homogenen einschichtigen Aufbau können derartige Probleme von vornherein erst gar nicht auftauchen.

Überraschenderweise wurde bei der Beschriftung von erfindungsgemäßen Etiketten gefunden, daß die Strichbreite, die mit der Belaserung in dem Material erzeugt wird, bei gleichzeitig hoher Konturenschärfe deutlich geringer ist als bei den Zweischichtsystem - dieses eröffnet die Möglichkeiten, auf begrenztem Raum eine größere Anzahl von Informationen unterzubringen und damit dem Trend zur Miniaturisierung zu folgen.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen erläutert werden, ohne diese allerdings damit unnötig einschränken zu wollen.

Beispiel 1:

Entsprechend dem DE G 81 30 861 wird der strahlenhärtende Lack aus 90 % eines handelsüblichen Polyurethanacrylats und 10 % HDDA (das ist: Hexandioldiacrylat) hergestellt. Unter intensivem Rühren werden 0,5 % des aus DE 3917294 bekannten Additiv Kupferhydroxidphosphat eingearbeitet. Die Paste wird auf eine hochglänzende, biaxial gereckte Polyesterfolie gleichmäßig mit 60 μm ausgestrichen und unter Inertgas mit Elektronenstrahl (EB) ausgehärtet: Nach Beschichtung mit bekanntem Polyacrylathaftkleber in einer Schichtdicke von 25 μm erfolgt die Einklebung mit handelsüblichem, weißem Silikonpapier. Der Hilfsträger (Polyesterfolie) wird darauf entfernt.

Bei der Beschriftung und Kennzeichnung mit einem Nd-YAG-Festkörperlaser bei der Wellenlänge von 1,06 μm wird die ursprünglich transparente Folie im Bereich der Belaserung dunkelgrau bis anthrazitfarben gefärbt. Die Auflösung ist so groß, daß Schriftzüge ab 2/10 mm Höhe scharf abgebildet werden und teilweise nur noch unter Zuhilfenahme einer Lupe gelesen werden können. Im Gegensatz zu den zweischichtigen Systemen ist hierbei die Oberfläche der Originalfolie nicht oder nur minimal geschädigt.

Beispiel 2:

Speziell für die automatische Lesung von Barcodeierungen ist ein hoher Hell-dunkel-Kontrast notwendig. Dafür läßt sich eine weiße Folie herstellen, die neben

5

EP 0 688 678 B1

6

den im Beispiel 1 genannten Bestandteilen noch bis zum 40 % TiO_2 und 10 % Reaktivverdünner enthält, um eine verarbeitungsfähige Viskosität einzustellen; bei Zugabe von 5 % Kupferhydroxidphosphat werden Folien erhalten, die bei der Belaserung einen hohen Kontrast zwischen der Folie und Schrift/Balkencodierung aufweisen - eine sichere Lesbarkeit mit automatischen Scannern ist gegeben.

Beispiel 3:

Anstelle der hochwertigen, strahlengehärteten Polyurethanacrylatfolien gemäß Beispiel 1 und 2 lassen sich auch selbstklebende Folien entwickeln, die auf Standardkunststoffen mit geeigneten Additiven basieren: Bei der Beschichtung von Folien, die aus dem dotierten Polybutylenterephthalat (PBT - Vestodur® X 7060 von Hüls) hergestellt, mit handelsüblichen Haftklebern beschichtet und anschließend mit Silikonpapier eingedeckt werden, ergeben sich Schilder- und Etikettenmaterialien, die bei der Belaserung mit einem Nd-YAG-Festkörperlaser schnell und flexibel gekennzeichnet/beschriftet werden können. Auch hier ermöglicht die hohe Konturenschärfe und geringe Strichbreite eine hohe Informationsdichte. Die Oberfläche wird bei geeigneter Einstellung der Laserparameter nicht oder minimal verändert.

Beispiel 4:

Werden in die Rezeptur aus Beispiel 2 anstelle des Kupferhydroxidphosphates 5 % des Perlglanzpigmentes Iridin® 100 der Firma Merck eingearbeitet und strahlenchemisch ausgehärtet, so ergeben Beschriftungen mit einem CO_2 -Laser bei einer Wellenlänge von 10,6 μm mittelgraue Schriftzüge, die für Markierungen und Kennzeichnungen geeignet sind. Der Kontrast läßt sich verstärken, wenn in der Ausgangsrezeptur der Titandioxidanteil reduziert wird.

Patentansprüche

1. Einschichtlaseretikett aus einer

- a) Trägerschicht aus Kunststoff, die
- b) ein Additiv enthält, das unter Laserbestrahlung einen Farbumschlag zeigt, und die
- c) einseitig mit einer Selbstklebemasse beschichtet ist, welche
- d) ggf. mit einem Trennpapier oder einer Trennfolie abgedeckt ist.

2. Einschichtlaseretikett nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht aus einem Lack besteht, insbesondere aus einem gehärteten Lack, vorzugsweise einem strahlengehärteten Lack.

3. Einschichtlaseretikett nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, daß die Trägerschicht aus einem elektronenstrahlengehärteten Polyurethanacrylat-Lack besteht.

4. Einschichtlaseretikett nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht aus einem Polybutylenterephthalat besteht.
5. Einschichtlaseretikett nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv ein Pigment, insbesondere Kupferhydroxidphosphat oder ein Perlglanzpigment ist.
6. Einschichtlaseretikett nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment zusätzlich zu dem Additiv Titandioxid verwendet wird.
7. Einschichtlaseretikett nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 200 μm , insbesondere von 50 bis 100 μm aufweist.
8. Einschichtlaseretikett nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Trägerschicht eingesetzt wird.
9. Verwendung eines Additivs, das unter Bestrahlung einen Farbumschlag zeigt, in einem Einschichtlaseretikett nach einem der Ansprüche 1-8.

Claims

1. Single-layer laser label comprising a
 - a) support layer of plastic, which
 - b) contains an additive which changes colour under laser irradiation and which
 - c) is coated on one side with a self-adhesive composition which
 - d) is optionally covered with a release paper or a release film.
2. Single-layer laser label according to Claim 1, characterized in that the support layer consists of a coating material, in particular a cured coating material, preferably a radiation-cured coating material.
3. Single-layer laser label according to Claim 1, characterized in that the support layer consists of an electron beam-cured polyurethane acrylate coating material.
4. Single-layer laser label according to Claim 1, characterized in that the support layer consists of a polybutylene terephthalate.
5. Single-layer laser label according to Claim 1, char-

acterized in that the additive is a pigment, especially copper hydroxide phosphate or a pearl lustre pigment.

6. Single-layer laser label according to Claim 1, characterized in that the pigment is used in addition to the additive titanium dioxide. 5
7. Single-layer laser label according to Claim 1, characterized in that the support layer has a thickness of from 10 to 200 μm , in particular from 50 to 100 μm . 10
8. Single-layer laser label according to Claim 1, characterized in that the additive is employed in quantities of from 0.1 to 10 % by weight, in particular from 0.5 to 5 % by weight, based on the overall weight of the support layer. 15
9. Use of an additive which changes colour under irradiation, in a single-layer laser label according to one of Claims 1-8. 20
6. Etiquette en une couche marquable par laser selon la revendication 1, caractérisée en ce que le pigment est utilisé en sus de l'additif de dioxyde de titane.
7. Etiquette en une couche marquable par laser selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche support présente une épaisseur de 10 à 200 microns, en particulier de 50 à 100 microns.
8. Etiquette en une couche marquable par laser selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif est utilisé dans des quantités de 0,1 à 10 % en poids, en particulier de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la couche support.
9. Utilisation d'un additif, qui manifeste sous irradiation une transition de couleur, dans une étiquette en une couche marquable par laser, selon l'une quelconque des revendications 1-8.

Revendications

1. Etiquette en une couche marquable par laser obtenue à partir 25
 - a) d'une couche support en matière synthétique, qui 30
 - b) contient un additif, qui manifeste sous irradiation par laser une transition de couleur, et qui
 - c) est revêtue d'un côté d'une masse auto-adhésive, qui 35
 - d) est recouverte, le cas échéant, d'un papier de séparation ou d'une feuille de séparation.
2. Etiquette en une couche marquable par laser selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche support se compose d'une laque, en particulier d'une laque durcie, de préférence d'une laque durcie par irradiation. 40
3. Etiquette en une couche marquable par laser selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche support se compose d'une laque d'acrylate de polyuréthane durcie par irradiation à faisceau électronique. 45
4. Etiquette en une couche marquable par laser selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche support se compose d'un téréphtalate de polybutylène. 50
5. Etiquette en une couche marquable par laser selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif est un pigment, en particulier l'hydroxyphosphate de cuivre ou un pigment à lustre perlaire. 55